

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-047348

(43)Date of publication of application : 12.02.2002

(51)Int.Cl.

C08G 77/06
C08G 77/18

(21)Application number : 2000-234105

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 02.08.2000

(72)Inventor : IGUCHI YOSHINORI

(54) METHOD OF MANUFACTURING SPHERICAL SILICONE RESIN FINE PARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of manufacturing silicone resin fine particles of polyorganosilsesquioxane having an average particle diameter of from 3 to 30 μm with a good reproducibility, using a catalyst in high concentration, and efficiently manufacturing with an increased amount of organoalkoxysilane as a raw material.

SOLUTION: The method of manufacturing spherical silicone resin fine particles comprises a hydrolysis condensation reaction by adding an organotrialkoxysilane and/or its hydrolysate or a partial hydrolysis condensation product to an alkaline aqueous solution having pH of 10.0 to 13.0. The aqueous alkaline solution contains ammonia and/or amines containing metal ions of from 1×10^{-5} to 1×10^{-2} mol/l.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the spherical silicone resin particle which an alkaline water solution is a water solution of ammonia and/or an amine, and is characterized by containing a 1×10^{-5} to 1×10^{-2} mol/l. metal ion in the approach of adding organotrialkoxysilane and/or its hydrolyzate, and its partial hydrolysis condensate to the alkaline water solution of pH 10.0-13.0, performing a hydrolysis condensation reaction, and manufacturing a silicone resin particle.

[Claim 2] The manufacture approach of a spherical silicone resin particle according to claim 1 that a metal ion is magnesium ion.

[Claim 3] The manufacture approach of a spherical silicone resin particle according to claim 1 or 2 that an amine is a water-soluble monoalkyl amine.

[Claim 4] The manufacture approach of a spherical silicone resin particle given in claim 1 whose mean particle diameter of a spherical silicone resin particle is 3-30 micrometers thru/or any 1 term of 3.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of a spherical silicone resin particle suitable as grant agents, such as the extensibility of grant agents, such as the slipping nature of synthetic resin, abrasion resistance, and optical diffusibility, the blocking tightness grant agent of plastic film, the slipping nature grant agent of rubber, the surface slipping nature grant agent of a coating agent, cosmetics, and a wax, surface slipping nature, and water repellence, and a polish nature grant agent of a cleaning agent.

[0002]

[Description of the Prior Art] The polyorgano silsesquioxane particle is used as grant agents, such as the extensibility of grant agents, such as the slipping nature of synthetic resin, abrasion resistance, and optical diffusibility, the blocking tightness grant agent of plastic film, the slipping nature grant agent of rubber, the surface slipping nature grant agent of a coating agent, cosmetics, and a wax, surface slipping nature, and water repellence, and a polish nature grant agent of a cleaning agent. In order to give slipping nature and blocking tightness especially, the configuration is made suitable [what has large particle diameter] in the globular form. The various manufacture approaches of a polyorgano silsesquioxane particle are proposed conventionally. For example, a spherical particle cannot be obtained, although it is dropped agitating methyltrichlorosilane underwater, hydrolysis, the approach (the Belgium patent No. 572,412 official report) of carrying out a condensation reaction, and the ORGANO trichlorosilane are dissolved in a hydroxylation alkali solution, an acid is subsequently added and hydrolysis and the approach (JP,6-157759,A) of carrying out a condensation reaction are proposed.

[0003] Although the ORGANO trichlorosilane is added in a hydrogen chloride saturated water solution and hydrolysis and the approach (JP,6-179751,A) of carrying out a condensation reaction are proposed, removal of a hydrogen chloride is complicated and there is a problem that effectiveness is bad.

* NOTICES *

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL FIELD

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of a spherical silicone resin particle suitable as grant agents, such as the extensibility of grant agents, such as the slipping nature of synthetic resin, abrasion resistance, and optical diffusibility, the blocking tightness grant agent of plastic film, the slipping nature grant agent of rubber, the surface slipping nature grant agent of a coating agent, cosmetics, and a wax, surface slipping nature, and water repellence, and a polish nature grant agent of a cleaning agent.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

PRIOR ART

[Description of the Prior Art] The polyorgano silsesquioxane particle is used as grant agents, such as the extensibility of grant agents, such as the slipping nature of synthetic resin, abrasion resistance, and optical diffusibility, the blocking tightness grant agent of plastic film, the slipping nature grant agent of rubber, the surface slipping nature grant agent of a coating agent, cosmetics, and a wax, surface slipping nature, and water repellence, and a polish nature grant agent of a cleaning agent. In order to give slipping nature and blocking tightness especially, the configuration is made suitable [what has large particle diameter] in the globular form. The various manufacture approaches of a polyorgano silsesquioxane particle are proposed conventionally. For example, a spherical particle cannot be obtained, although it is dropped agitating methyltrichlorosilane underwater, hydrolysis, the approach (the Belgium patent No. 572,412 official report) of carrying out a condensation reaction, and the ORGANO trichlorosilane are dissolved in a hydroxylation alkali solution, an acid is subsequently added and hydrolysis and the approach (JP,6-157759,A) of carrying out a condensation reaction are proposed.

[0003] Although the ORGANO trichlorosilane is added in a hydrogen chloride saturated water solution and hydrolysis and the approach (JP,6-179751,A) of carrying out a condensation reaction are proposed, removal of a hydrogen chloride is complicated and there is a problem that effectiveness is bad. Add organotrialkoxysilane in the acidity or the alkaline water solution containing an ionic surfactant, and it hydrolyzes.

* NOTICES *

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

EFFECT OF THE INVENTION

[Effect of the Invention] According to the manufacture approach of this invention, the spherical polyorgano silsesquioxane particle whose mean particle diameter is 3-30 micrometers can be manufactured with the sufficient repeatability of particle diameter, and since the high-concentration catalyst is usable in that case, it is possible to make [many] the loadings of the organoalkoxysilane of a raw material and to manufacture them efficiently.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

MEANS

[Means for Solving the Problem] That is, in the approach of adding organotrialkoxysilane and/or its hydrolyzate, and its partial hydrolysis condensate to the alkaline water solution of pH 10.0-13.0, performing a hydrolysis condensation reaction, and manufacturing a silicone resin particle, an alkaline water solution is a water solution of ammonia and/or an amine, and this invention is the manufacture approach of the spherical silicone resin particle characterized by containing a 1×10^{-5} to 1×10 to 2 mol/l. metal ion.

[0009]

[Embodiment of the Invention] This invention is explained in detail below. The spherical silicone resin particle of this invention is the so-called spherical particle of the polyorgano silsesquioxane which consists of $R_3SiO_{3/2}$ unit. R1 is a kind of the carbon atomic numbers 1-20, or two sorts or more of monovalence organic radicals here. This for example

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

EXAMPLE

[Example] Next, this invention is not limited by these, although an example is shown and this invention is further explained to a detail.

[0024] (Example 1) Electrical conductivity dissolved 18g of n butylamine in the 5l. glass flask at 3717g of ion exchange water of 0.1 or less mS/m, and the water solution of pH11.7 was obtained. Furthermore, 0.077g (amount from which the magnesium ion concentration in a water solution becomes 1×10 to 4 mol/l.) of magnesium chloride 6 hydrates was taught, and temperature of a water solution was made into 20 degrees C. When methyl trimetoxysilane 765g was dropped over 7 hours, having agitated by aerofoil engine-speed 130rpm by *****, and keeping solution temperature at 5-20 degrees C, the aquosity dispersion liquid of silicone resin powder were obtained. Keeping solution temperature at 50-60 degrees C, it agitated for 1 hour and the reaction was made to end further after dropping termination. The obtained aquosity dispersion liquid were filtered with the pressure filter, it considered as the cake-like object of about 30% of moisture content, and this cake-like object was dried at 105 degrees C in the hot blast circulation dryer. The obtained dry matter was cracked with the jet mill, and silicone resin powder was obtained. It was 5.3 micrometers, when it was checked that it is a spherical particle when the obtained silicone resin impalpable powder is observed with an optical microscope, and the methanol was distributed and the mean particle diameter was measured using Granulometer 850 (product made from CILAS Alcatel). This result was shown in Table 1.

[0025] (Example 2) 0.077g (amount from which the magnesium ion concentration in a water solution becomes 1×10 to 4 mol/l.) of magnesium chloride 6 hydrates in an example 1 was set to 0.77g (amount from which the magnesium ion concentration in a water solution becomes 1×10 to 3 mol/l.), and also the hydrolysis condensation reaction was performed like the example 1. The same approach as an example 1 estimated the obtained silicone resin impalpable powder, and the result was shown in Table 1.

[0026]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-47348

(P 2 0 0 2 - 4 7 3 4 8 A)

(43) 公開日 平成14年2月12日 (2002. 2. 12)

(51) Int. Cl. ⁷

C08G 77/06

77/18

識別記号

F I

C08G 77/06

77/18

テマコード (参考)

4J035

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-234105 (P 2000-234105)

(22) 出願日 平成12年8月2日 (2000. 8. 2)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 井口 良範

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番10号

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(74) 代理人 100062823

弁理士 山本 亮一 (外 3 名)

Fターム(参考) 4J035 BA11 BA12 CA061 EB02
EB04

(54) 【発明の名称】 球状シリコン樹脂微粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 平均粒子径が3～30 μmの球状のポリオルガノシルセスキオキサン微粒子を、粒子径の再現性よく製造することができ、且つ、高濃度の触媒が使用可能で、原料のオルガノアルコキシシランの配合量を多くして、効率的に製造することができるシリコン樹脂微粒子の製造方法。

【解決手段】 pH10.0～13.0のアルカリ性水溶液に、オルガノトリアルコキシシラン及び/またはその加水分解物、その部分加水分解縮合物を加えて加水分解縮合反応を行い、シリコン樹脂微粒子を製造する方法において、アルカリ性水溶液がアンモニア及び/またはアミンの水溶液であり、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ のリットルの金属イオンを含有することを特徴とする球状シリコン樹脂微粒子の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 pH10.0～13.0のアルカリ性水溶液に、オルガノトリアルコキシシラン及び/またはその加水分解物、その部分加水分解縮合物を加えて加水分解縮合反応を行い、シリコーン樹脂微粒子を製造する方法において、アルカリ性水溶液がアンモニア及び/またはアミンの水溶液であり、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ のリットルの金属イオンを含有することを特徴とする球状シリコーン樹脂微粒子の製造方法。

【請求項2】 金属イオンがマグネシウムイオンである請求項1に記載の球状シリコーン樹脂微粒子の製造方法。

【請求項3】 アミンが水溶性モノアルキルアミンである請求項1または請求項2に記載の球状シリコーン樹脂微粒子の製造方法。

【請求項4】 球状シリコーン樹脂微粒子の平均粒子径が $3 \sim 30 \mu\text{m}$ である請求項1乃至3のいずれか1項に記載の球状シリコーン樹脂微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、合成樹脂の滑り性、耐摩耗性、光拡散性等の付与剤、プラスチックフィルムのブロッキング防止性付与剤、ゴムの滑り性付与剤、コーティング剤の表面滑り性付与剤、化粧品、ワックスの伸展性、表面滑り性、撥水性等の付与剤、洗浄剤の研磨性付与剤として好適な球状シリコーン樹脂微粒子の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子は、合成樹脂の滑り性、耐摩耗性、光拡散性等の付与剤、プラスチックフィルムのブロッキング防止性付与剤、ゴムの滑り性付与剤、コーティング剤の表面滑り性付与剤、化粧品、ワックスの伸展性、表面滑り性、撥水性等の付与剤、洗浄剤の研磨性付与剤として使用されている。特に、滑り性およびブロッキング防止性を付与するには、形状が球形で、粒子径が大きいものが好適とされている。従来よりポリオルガノシルセスキオキサン微粒子の各種製造方法が提案されている。例えば、メチルトリクロロシランを水中に攪拌しながら滴下し加水分解、縮合反応させる方法（ベルギー特許第572,412号公報）、オルガノトリクロロシランを水酸化アルカリ溶液に溶解し、次いで、酸を添加し加水分解、縮合反応させる方法（特開平6-157759号公報）が提案されているが、球状の粒子を得ることができない。

【0003】 オルガノトリクロロシランを塩化水素飽和水溶液に添加し、加水分解、縮合反応させる方法（特開平6-179751号公報）が提案されているが、塩化水素の除去が煩雑であり、効率が悪いという問題がある。オルガノトリアルコキシシランをイオン性界面活性剤を含んだ酸性またはアルカリ性水溶液に添加し加水分

解、縮合反応させる方法（特公昭52-12219号公報）、オルガノトリアルコキシシラン及び/またはその部分加水分解縮合物をノニオン性界面活性剤及びカチオン性界面活性剤存在下、水中に乳化分散し、アルカリを添加して加水分解、縮合反応させる方法（特公平1-14250号公報）、オルガノシラノールアルカリ金属塩を水溶液中で酸により中和、縮合反応させる方法（特開平4-359022号公報）が提案されているが、粒子径の大きい粒子を得ることは困難であった。

【0004】 オルガノトリアルコキシシラン及び/またはその部分加水分解縮合物を界面活性剤を含んだ水溶液に徐々に滴下し加水分解、縮合反応させ、得られた水性コロイド懸濁液を噴霧乾燥する方法（特開昭63-308067号公報）が提案されており、得られる粒子は粒子径 $10 \sim 150 \text{ nm}$ の一次粒子が凝集した粒子径 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の球状粒子であるが、材料に添加してシェアをかけると凝集が解れてしまうこと、水性コロイド懸濁液の濃度が低いために噴霧乾燥による粉末化法は効率が悪いという問題がある。オルガノトリアルコキシシラン及び/またはその部分加水分解縮合物を、分散剤としてノニオン性界面活性剤を使用し塩基性触媒または酸性触媒の存在下、分散媒中に懸濁後加水分解、縮合反応させる方法（特開平4-33927号公報）が提案されているが、分散媒が水ではないため不経済であるという問題がある。オルガノポリシロキサンを水酸化アルカリの水溶液で溶解した後、イオン交換法により陽イオンを除去し、得られた溶液を 50°C 以上、pH10以上で縮合反応させる方法（特開平6-279589号公報）が提案されているが、原料のオルガノポリシロキサンを得るために、更に、シランを加水分解縮合させる工程が必要であり、効率が悪いという問題があった。

【0005】 メチルトリアルコキシシランをアルカリ金属水酸化物、アンモニアまたはアミンの水溶液に攪拌しながら添加し、加水分解、縮合反応させる方法（特公昭40-16917号公報）、メチルトリアルコキシシラン及び/またはその部分加水分解縮合物をアルカリ土類金属水酸化物またはアルカリ金属炭酸塩の水溶液に添加し加水分解、縮合反応させる方法（特公昭56-39808号公報）、メチルトリアルコキシシランまたはその部分加水分解縮合物をアンモニアまたはアミンの水溶液中で加水分解、縮合反応させ、 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ の温度で加熱することにより縮合を促進させ、その生成物を洗浄した後、粉末化する方法（特公平2-22767号公報）、オルガノトリアルコキシシランを有機カルボン酸水溶液に溶解させた後、アルカリ性水溶液中で縮合反応させる方法（特開平3-244636号公報）、オルガノトリアルコキシシランを有機溶媒に溶解し、次いで酸性水溶液と混合して加水分解させた後、塩基を加えて縮合反応させる方法（特開平6-65378号公報）、加水分解可能な有機金属化合物を加水分解触媒、水、電解

質及び溶媒からなる液中で加水分解、縮合反応させる方法（特開平6-122516号公報）、オルガノアルコキシシランをノニオン性界面活性剤とアンモニア及び／またはアミンを含有する水溶液の存在下に加水分解、縮合反応させる方法（特開平11-152336号公報）、オルガノアルコキシシランをアニオン界面活性剤とアンモニア及び／またはアミンを含有する水溶液中において加水分解、縮合反応させる方法（特開平11-181095号公報）が提案されており、これらの方法によれば、効率よく、前述の用途等に好適な粒子径のポリオルガノシルセスキオキサン微粒子を得ることができる。より粒子径の大きなものを得るには、例えばメチルトリメトキシシランを原料として用いた場合、平均粒子径が3 μ m以上の微粒子を得るには、触媒（アルカリ）の量を少なくすればよいが、これら方法では凝集物の生成量が多くなるという問題があった。メチルトリアルコキシシラン及び／またはその部分加水分解縮合物とアンモニアまたはアミンの水溶液の低速撹拌下、メチルトリアルコキシシラン及び／またはその部分加水分解縮合物を上層とし、2層状態を保ちながら加水分解、縮合反応させる方法（特公平4-70335号公報）、メチルトリアルコキシシラン及び／またはその部分加水分解縮合物と水とを撹拌し、均一溶液とした後、アルカリを添加し加水分解、縮合反応させる方法（特開平4-88023号、特開平6-248081号公報）、オルガノトリアルコキシシランを酸性条件下に加水分解して水／アルコール溶液とし、次で、アルカリ性水溶液を添加した後、静止状態において縮合させる方法（特開平10-45914号公報）のように弱い撹拌とするか、または、撹拌をせずに縮合反応させることによって、低濃度の触媒量でも、凝集物を生成させることなく微粒子を得ることができる。また、アニオン性界面活性剤、高分子安定剤及びヒドロキシ塩基を配合した水溶液にオルガノトリアルコキシシランを加え加水分解、縮合反応させる方法（特開平11-92560号公報）のように分散安定剤を添加することによっても、低濃度の触媒量でも凝集物を生成させることなく微粒子を得ることができる。

【0006】しかし、低濃度の触媒量では、所定の粒子径が再現性よく得られない。また、凝集物の生成を抑えるために、オルガノトリアルコキシシランの配合量を多くすることができず、従って、効率が悪く、シラノールの残存量が多くなるなどの問題があった。また、オルガノアルコキシシランを用い、シード重合により大きな粒子径の微粒子を得る方法（特開2000-17074号公報）が提案されているが、これも低濃度の触媒量で行う必要があり上記と同様の問題があった。

【0007】本発明の課題は、上記諸問題点を解決し、3～30 μ mという比較的大きな粒子径の球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子を、粒子径の再現性がよく、且つ、凝集物の生成が抑えられ、高濃度の触媒量

で、原料のオルガノアルコキシシラン配合量を多くして、効率的に製造することが可能な方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】即ち本発明は、pH10.0～13.0のアルカリ性水溶液に、オルガノトリアルコキシシラン及び／またはその加水分解物、その部分加水分解縮合物を加えて加水分解縮合反応を行いシリコーン樹脂微粒子を製造する方法において、アルカリ性水溶液がアンモニア及び／またはアミンの水溶液であり、 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ の金属イオンを含有することを特徴とする球状シリコーン樹脂微粒子の製造方法である。

【0009】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳しく説明する。本発明の球状シリコーン樹脂微粒子は $R^1SiO_{1.5}$ 単位からなる、いわゆるポリオルガノシルセスキオキサンの球状微粒子である。ここで、 R^1 は炭素原子数1～20の一種あるいは二種以上の一価有機基であり、これは例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、トリデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシルなどのアルキル基；フェニル基、トリル基などのアリール基；シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどのシクロアルキル基；ビニル、アリルなどの不飽和アルキル基； β -フェニルプロピルなどのアラルキル基；これら有機基の水素原子の一部または全部をハロゲン原子で置換したトリフロロプロピル、 β -(パーフロロブチル)エチル、 β -(パーフロロオクチル)エチルなどのハロゲン化有機基；これら有機基の水素原子の一部または全部をアミノ、エポキシ、アクリロキシ、メタクリロキシ、メルカプト、シアノなどの基で置換した有機基の中から選択される。これらの中ではメチル基及び／またはフェニル基が80モル%以上であることが好ましい。構造単位として別途、 $R^1SiO_{1.5}$ 、 $R^1SiO_{1.5}$ および $SiO_{1.5}$ から選択される単位を一種あるいは二種以上含んでもよいが、前記主成分の $R^1SiO_{1.5}$ 単位を80モル%以上含むことが必要である。

【0010】本発明の球状シリコーン樹脂微粒子は、平均粒子径が3.0 μ m未満であると、滑り性、光拡散性、ブロッキング防止性、伸展性、研磨性向上の効果が低下するし、30 μ mを超えると、滑り性、光拡散性、ブロッキング防止性、伸展性、研磨性などの向上効果が低下するし、また、基材の特性を損なう恐れがあるので、3.0～30 μ mであることが必要である。

【0011】本発明で使用されるオルガノトリアルコキシシランは、式 $R^1Si(OR^1)_3$ で示され、このシラン及び／またはその加水分解物、その部分加水分解縮合物を使用できるが、オルガノトリアルコキシシランが好ま

しい。ここで、 R^1 は前出に同じで、 R^1 は炭素原子数1～6の一種あるいは二種以上のアルキル基であり、これは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル基が挙げられ、中でもメチル基が好ましい。また、 R^1 、 $Si(OR^1)_3$ 、 R^1 、 $Si(OR^1)_2$ 、 $Si(OR^1)_2$ 、で示されるオルガノアルコキシシラン及び／またはその加水分解物、その部分加水分解縮合物を少量添加、使用できる。

【0012】本発明で使用されるアルカリ性物質は、オルガノトリアルコキシシラン及び／またはその加水分解物、その部分加水分解縮合物の加水分解縮合反応の触媒であり、平均粒子径が3.0～30 μ mの大粒子径粒子を得るためにはアンモニア及び／またはアミンであることが必要である。以下に具体例を列挙すると、これらはアンモニア及び／またはモノメチルアミン、モノエチルアミン、モノプロピルアミン、モノブチルアミン、モノペンチルアミン、モノヘキシルアミン、モノヘブチルアミン、モノオクチルアミン、モノノニルアミン、モノデシルアミン、モノドデシルアミン、モノトリデシルアミン、モノテトラデシルアミン、モノモノペンタデシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミンなどのアミン類であることが必要であり、中でも大粒子径粒子を得易いことから、水溶性モノアルキルアミンが好ましく、より好ましくは炭素原子数2～6のモノノルマルアルキルアミンである。

【0013】本発明において、アルカリ性水溶液のpHが10.0未満であるとオルガノトリアルコキシシラン及び／またはその加水分解物、その部分加水分解縮合物の加水分解縮合速度が遅くなりすぎるし、13.0を超えると加水分解縮合速度が速くなりすぎて、球状微粒子が得られなくなるので、pHは10.0～13.0とする必要があり、好ましくは10.5～12.5であり、より好ましくは11.0～12.0である。

【0014】本発明において、前記の大粒子径の粒子を得るためには、アルカリ性物質の水溶液に金属イオンが配合されることが必要である。この金属イオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオン、ベリリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、バリウムイオン、スカンジウムイオン、チタンイオン、ジルコニウムイオン、バナジウムイオン、クロムイオン、マンガンイオン、鉄イオン、コバルトイオン、ニッケルイオン、パラジウムイオン、白金イオン、銅イオン、銀イオン、金イオン、亜鉛イオン、カドニウムイオン、水銀イオン、アミニウムイオン、ガリウムイオン、インジウムイオン、タリウムイオン、ゲルマニウムイオン、スズイオン、鉛イオン、ビスマスイオン等が挙げられるが、この中ではマグネシウムイオンが特に好ましい。アルカリ性物質の水溶液にマグネシウ

ムイオンを配合するには、マグネシウムの水酸化物またはマグネシウム塩を添加すればよく、これを例示すると、水酸化マグネシウム、臭化マグネシウム6水和物、塩化マグネシウム、塩化マグネシウム6水和物、クエン酸マグネシウム9水和物、乳酸マグネシウム3水和物、ミリスチン酸マグネシウム、硝酸マグネシウム6水和物、シュウ酸マグネシウム2水和物、リン酸マグネシウム第二3水和物、リン酸マグネシウム第三8水和物、ステアリン酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸マグネシウム7水和物等が挙げられる。

【0015】本発明において、アルカリ性水溶液中での金属イオンの濃度は $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ ／リットルであることが必要であるが、金属イオンの濃度が $1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ ／リットル未満であると粒子径を大きくすることができず、 $1 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ ／リットルを超えると凝集物の生成量が多くなり、球状微粒子が得られなくなるので、これは $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ ／リットルが必要である。より好ましくは $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ ／リットルである。

【0016】本発明においてこのアルカリ性水溶液に、更に、界面活性剤を配合してもよい。界面活性剤は、特に限定はされず、非イオン性界面活性剤；アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性イオン界面活性剤のいずれも使用可能である。ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビト脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレン変性オルガノポリシロキサン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン変性オルガノポリシロキサン等の非イオン性界面活性剤；アルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、N-アシルタウリン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、モノアルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホコハク酸塩、脂肪酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、N-アシルアミノ酸塩、アルケニルコハク酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩

等のアニオン性界面活性剤；アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルベンジルジメチルアンモニウム塩、アルキルピリジウム塩、モノアルキルアミン塩、モノアルキルアミドアミン塩等のカチオン性界面活性剤；アルキルジメチルアミンオキシド、アルキルジメチルカルボキシベタイン、アルキルアミドプロピルジメチルカルボキシベタイン、アルキルヒドロキシスルホベタイン、アルキルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン等の両性イオン界面活性剤が挙げられる。

【0017】本発明において、水溶液中の界面活性剤の濃度は、2.0重量%を超えると大粒子径の粒子を得ることが困難となるし、凝集を起こし球状微粒子を得ることができなくなるので、2.0重量%以下であることが必要であり、好ましくは0~1.0重量%である。本発明において、アルカリ性水溶液中でオルガノトリアルコキシシラン及び／またはその加水分解物、その部分加水分解縮合物を加水分解縮合させるときの温度は0~40℃であることが必要であり、0℃より低いと水溶液が凝固するし、また、40℃より高いと粒子が凝集を起こし球状微粒子を得ることができなくなるので、0~40℃であることが必要で、より好ましくは0~25℃である。

【0018】本発明において、アルカリ性水溶液中でオルガノトリアルコキシシラン及び／またはその加水分解物、その部分加水分解縮合物を加水分解縮合させるときの攪拌強度は、これを大きくすると、粒子相互が凝集して球状微粒子を得ることができないので、プロペラ翼、平板翼等を用いる攪拌強度の小さい攪拌とするのがよい。

【0019】本発明において、アルカリ性水溶液100重量部に対するオルガノトリアルコキシシラン及び／またはその加水分解物、その部分加水分解縮合物の配合量は5~100重量部が好ましく、アルカリ性水溶液100重量部に対して5重量部未満では生成するシリコーン微粒子の水溶液に対する濃度が低くなりすぎて生産効率が悪くなるし、100重量部より多くすると粒子相互が凝集し球状微粒子とならないので、5~100重量部が好ましく、より好ましくは10~50重量部である。

【0020】本発明においては、アルカリ性水溶液にオルガノトリアルコキシシラン及び／またはその加水分解物、その部分加水分解縮合物を加えて加水分解縮合反応させるが、オルガノトリアルコキシシラン及び／またはその加水分解物、その部分加水分解縮合物の添加方法は、徐々にアルカリ性水溶液中に滴下する方法が好ましい。その滴下に要する時間は、オルガノトリアルコキシシランの種類、水溶液のpH、温度、攪拌強度および滴下量によって異なるため、一概には言えないが、滴下時間が短すぎたり、また滴下時間が長すぎると粒子相互が凝集し、球状微粒子とならないため、30分~100時

間の範囲内が好ましい。しかし、添加するオルガノトリアルコキシシランの比重がアルカリ性物質の水溶液より小さく、かつ未反応のオルガノトリアルコキシシランがアルカリ性物質に混合せず、2層分離状態となるまで攪拌強度を低くする場合は、オルガノトリアルコキシシランを一括して添加してもよい。また、滴下の途中でオルガノトリアルコキシシランの種類、組合わせ組成を変更することは任意である。

【0021】本発明においては、オルガノトリアルコキシシラン及び／またはその加水分解物、その部分加水分解縮合物の滴下終了後、加水分解縮合反応が完全に終了するまでしばらく攪拌を続けておくことが好ましく、加水分解縮合反応を完結させるために加熱してもよいし、その後、必要があれば酸性物質を投入して中和してもよい。

【0022】本発明においては、得られる球状シリコーン微粒子は水性分散物であるから、本発明の球状シリコーン微粒子とするには、水性分散物から水及び副生成物のアルコールを除去する必要がある。これには加熱または減圧下に加熱すればよいが、水性分散物を静置して行う方法、水性分散物を攪拌流動させながら行う方法、スプレードライヤーのように気流中に分散液を噴霧、分散させる方法、流動熱媒体を利用する方法などを適用できる。なおこの際、前処理として加熱脱水、濾過分離、遠心分離、デカンテーションなどの方法で水性分散物を濃縮してもよいし、必要ならば水洗浄を行ってもよい。また、得られた微粒子が凝集している場合には、ジェットミル、ボールミル、ハンマーミルなどの粉碎機で解砕することが必要である。更に、球状シリコーン樹脂微粒子の撥水性、滑り性を向上させるために、シリル化剤、シリコーンオイル、ワックス類、パラフィン類、有機フッ素化合物等で粒子の表面を処理してもよい。

【0023】

【実施例】次に実施例を示して、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0024】（実施例1）5リットルのガラスフラスコに電気伝導度が0.1mS/m以下のイオン交換水3717gにn-ブチルアミン18gを溶解し、pH11.7の水溶液を得た。更に、塩化マグネシウム6水和物0.077g（水溶液中のマグネシウムイオン濃度が 1×10^{-4} mol/リットルとなる量）を仕込み、水溶液の温度を20℃とした。锚型翼により翼回転数130rpmで攪拌し、液温を5~20℃に保ちながら、メチルトリメトキシシラン765gを7時間かけて滴下したところ、シリコーン樹脂粉末の水性分散液が得られた。滴下終了後、更に、液温を50~60℃に保ちながら、1時間攪拌し反応を終結させた。得られた水性分散液を加圧濾過器で濾過し、含水量約30%のケーキ状物とし、このケーキ状物を熱風循環乾燥機中で105℃で乾燥し

た。得られた乾燥物をジェットミルで解砕し、シリコーン樹脂粉末を得た。得られたシリコーン樹脂微粉末を光学顕微鏡で観察したところ、球状粒子であることが確認され、また、メタノールに分散させて、その平均粒子径をGranulometer 850 (CILAS Alcatel社製)を用いて測定したところ5.3 μm であった。この結果を表1に示した。

【0025】(実施例2) 実施例1における塩化マグネシウム6水和物0.077g(水溶液中のマグネシウムイオン濃度が $1 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ となる量)を0.77g(水溶液中のマグネシウムイオン濃度が $1 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ となる量)とした他は実施例1と同様にして加水分解縮合反応を行った。得られたシリコーン樹脂微粉末を実施例1と同様の方法で評価し、結果を表1に示した。

【0026】(実施例3) 実施例1における電気伝導度が0.1mS/m以下のイオン交換水3717gおよびn-ブチルアミン18gを電気伝導度が0.1mS/m以下のイオン交換水3712gおよびn-プロピルアミン23gとした他は実施例1と同様にして行った。得られたシリコーン樹脂微粉末を実施例1と同様の方法で評価し、結果を表1に示した。

【0027】(実施例4) 実施例1における電気伝導度が0.1mS/m以下のイオン交換水3717gおよびn-ブチルアミン18gを電気伝導度が0.1mS/m以下のイオン交換水3712gおよびn-ペンチルアミン23gとした他は実施例1と同様にして行った。得られたシリコーン樹脂微粉末を実施例1と同様の方法で評価し、結果を表1に示した。

【0028】(実施例5) 5リットルのガラスフラスコに電気伝導度が0.1mS/m以下のイオン交換水3078g、アンモニア水(28%)72gを溶解し、pH11.8の水溶液を得た。更に、塩化マグネシウム6水和物0.063g(水溶液中の濃度が $1 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ となる量)を仕込み、水溶液の温度を20℃とした。錨型翼により翼回転数130rpmで攪拌し、液温を5~20℃に保ちながら、フェニルトリメトキシシラン1.350gを7時間かけて滴下したところシリ

コーン樹脂粉末の水性分散液が得られた。滴下終了後、さらに液温を50~60℃に保ちながら、1時間攪拌した。得られた水性分散液を加圧濾過器で濾過し、含水量約30%のケーキ状物とし、このケーキ状物を熱風循環乾燥機中で105℃の温度で乾燥した。得られた乾燥物をジェットミルで解砕し、シリコーン樹脂粉末を得た。得られたシリコーン樹脂微粉末を実施例1と同様の方法で評価し、結果を表1に示した。

【0029】(比較例1) 実施例1における塩化マグネシウム6水和物を添加しなかった他は実施例1と同様にして行った。得られたシリコーン樹脂微粉末を実施例1と同様にして評価した結果を表1に示した。

【0030】(比較例2) 実施例5における塩化マグネシウム6水和物を添加しなかった他は実施例5と同様にして行った。得られたシリコーン樹脂微粉末を実施例1と同様にして評価した結果を表1に示した。

【0031】(比較例3) 実施例1における塩化マグネシウム6水和物0.077g(水溶液中の濃度が $1 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ となる量)を15g(水溶液中の濃度が $2 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ となる量)とした他は実施例1と同様にして行ったところ、メチルトリメトキシシラン滴下の途中で、生成粒子の凝集が観察され、更に滴下を続けたところ液が増粘しゲル状になったため滴下を中断した。

【0032】(実施例の総括) 実施例1~5は、本発明の限定範囲内のpH値、金属イオン濃度の水溶液中で、メチルトリメトキシシランまたはフェニルトリメトキシシランを使用して反応させたところ、球状で粒子径が限定範囲内の粒子からなるシリコーン樹脂微粉末を得ている。比較例1~2は金属イオンを使用せずに、シリコーン樹脂微粉末を得ているが、球状ではあるが粒子径が限定範囲外であった。比較例3は濃度が本発明の限定範囲を超えた値の金属イオンを使用して反応させたところ、反応の途中で粒子の凝集が認められ、その後、液が増粘し、ゲル状になり、シリコーン樹脂微粉末が得られなかった。

【0033】

【表1】

No.		実 施 例					比 較 例	
		1	2	3	4	5	1	2
配 合 量 g	メチルトリメトキシシラン	765	765	765	765	0	765	0
	フェニルトリメトキシシラン	0	0	0	0	1350	0	1350
	n-プロピルアミン	0	0	23	0	0	0	0
	n-ブチルアミン	18	18	0	0	0	18	0
	n-ペンチルアミン	0	0	0	23	0	0	0
	アンモニア水 (28%)	0	0	0	0	72	0	72
	MgCl ₂ · 6H ₂ O	0.077	0.77	0.077	0.077	0.063	0	0
	イオン交換水	3717	3717	3712	3712	3078	3717	3078
アルカリ水の pH		11.7	11.7	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8
Mg ²⁺ 濃度 (mol)		1×10 ⁻⁴	1×10 ⁻³	1×10 ⁻⁴	1×10 ⁻⁴	1×10 ⁻⁴	0	0
粒子の形状		球状	球状	球状	球状	球状	球状	球状
粒子の平均粒子径 (μm)		5.3	6.7	4.3	6.0	5.7	1.6	1.3

【0034】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、平均粒子径が3～30 μmの球状のポリオルガノシルセスキオキサ 20
ン微粒子を、粒子径の再現性よく製造することができ、

且つ、その際、高濃度の触媒が使用可能なので、原料のオルガノアルコキシシランの配合量を多くして、効率的に製造することが可能である。